

DOCKET NO.: 267410US26PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Masanobu IGETA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/11971

INTERNATIONAL FILING DATE: September 19, 2003

FOR: METHOD FOR FORMING INSULATING FILM ON SUBSTRATE, METHOD FOR  
MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND SUBSTRATE-PROCESSING  
APPARATUS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-273709	19 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/11971. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Steven P. Weihrouh  
Attorney of Record  
Registration No. 32,829  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

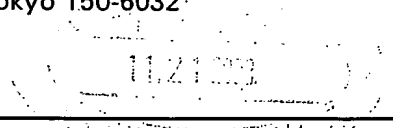
NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ITOH, Tadahiko  
32nd Floor  
Yebisu Garden Place Tower  
20-3, Ebisu 4-chome  
Shibuya-ku, Tokyo 150-6032  
Japan

Date of mailing (day/month/year) 11 November 2003 (11.11.03)	
Applicant's or agent's file reference EL03019PCT	
International application No. PCT/JP03/11971	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b> International filing date (day/month/year) 19 September 2003 (19.09.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 September 2002 (19.09.02)
Applicant TOKYO ELECTRON LIMITED et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 Sept 2002 (19.09.02)	2002-273709	JP	30 Octo 2003 (30.10.03)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Authorized officer



Nadia ZENAGUI (Fax 338 7010)

Telephone No. (41-22) 338 9999

09.10.03

PCT/JP03/11971

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 7 3 7 0 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 7 3 7 0 9 ]

REC'D 30 OCT 2003

WIPO                      PCT

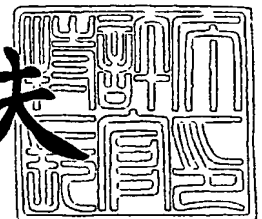
出      願      人                      東京エレクトロン株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年    9 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP020068

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/473  
H01L 21/8232

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 井下田 真信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 青山 真太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 神力 博

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070150

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊東 忠彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002989

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁膜の形成方法、半導体装置の製造方法、基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高周波プラズマにより窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成し、前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルを被処理基板表面に供給して前記被処理基板表面に絶縁膜を形成する絶縁膜の形成方法。

【請求項 2】 窒素ガスまたは窒素化合物であるガスと酸素ガスまたは酸素化合物であるガスを混合して混合ガスを形成する第 1 の工程と、

前記混合ガスを高周波プラズマにより励起して窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成する第 2 の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルをシリコンを含む被処理基板表面に供給する第 3 の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルにより、前記被処理基板表面に窒素を含む絶縁膜を形成する第 4 の工程を含むことを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項 3】 前記被処理基板はシリコン基板よりなり、前記絶縁膜は酸窒化膜であることを特徴とする請求項 2 記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 4】 前記第 1 の工程は、前記混合ガス中の前記窒素ガスまたは窒素化合物であるガスに対する前記酸素ガスまたは酸素化合物であるガスの割合を、時間とともに変化させる工程を含むことを特徴とする請求項 2 または 3 記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 5】 前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルは、前記被処理基板の表面に沿って流れるように形成されたガスの流れに乗って供給されることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のうち、いずれか一項記載の絶縁膜形成方法。

【請求項 6】 前記ガスの流れは、前記被処理基板の第 1 の側から、径方向上で対向する第 2 の側へと流れることを特徴とする請求項 5 記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 7】 前記高周波プラズマは、窒素ガスおよび酸素ガスを 400 ～ 500 kHz の周波数で励起することにより形成されることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のうち、いずれか一項記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 8】 高周波プラズマにより窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成し、前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルを被処理基板表面に供給して前記被処理基板表面に絶縁膜を形成する半導体装置の形成方法。

【請求項 9】 窒素ガスまたは窒素化合物であるガスと酸素ガスまたは酸素化合物であるガスを混合して混合ガスを形成する第 1 の工程と、

前記混合ガスを高周波プラズマにより励起して窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成する第 2 の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルをシリコンを含む被処理基板表面に供給する第 3 の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルにより、前記被処理基板表面に窒素を含む絶縁膜を形成する第 4 の工程を含むことを特徴とする半導体装置の形成方法。

【請求項 10】 前記被処理基板はシリコン基板よりなり、前記絶縁膜は酸化膜であることを特徴とする請求項 9 記載の半導体装置の形成方法。

【請求項 11】 前記第 1 の工程は、前記混合ガス中の前記窒素ガスまたは窒素化合物であるガスに対する前記酸素ガスまたは酸素化合物であるガスの割合を、時間とともに変化させる工程を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルは、前記被処理基板の表面に沿って流れるように形成されたガスの流れに乗って供給されることを特徴とする請求項 9 乃至 11 のうち、いずれか一項記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記ガスの流れは、前記被処理基板の第 1 の側から、径方向上で対向する第 2 の側へと流れることを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記高周波プラズマは、窒素ガスおよび酸素ガスを 400 ～ 500 k H z の周波数で励起することにより形成されることを特徴とする請求項 9 乃至 13 のうち、いずれか一項記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 高周波プラズマにより窒素ラジカルと酸素ラジカルを形成するラジカル形成部と、

被処理基板を保持する処理容器とよりなり、

前記処理容器は、前記ラジカル形成部から前記窒素ラジカルと酸素ラジカルを供給され、前記被処理基板表面に前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルを供給することにより前記被処理基板表面に絶縁膜を形成することを特徴とする基板処理装置。

【請求項 16】 前記ラジカル形成部に供給される窒素を含む第 1 の原料ガスと酸素を含む第 2 の原料ガスを混合し、前記第 1 の原料ガスと第 2 の原料ガスの混合比を制御して、前記ラジカル形成部にて生成されて前記処理容器に供給される前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルの供給比を制御するガス供給設備を設けたことを特徴とする請求項 15 記載の基板処理装置。

【請求項 17】 前記処理容器は前記ラジカル形成部を側面上に有し、前記被処理基板の表面にそって流れるようにガスの流れを形成し、前記窒素ラジカルと酸素ラジカルを、前記被処理基板の表面に沿って流れるように形成されたガスの流れに乗って前記被処理基板の表面に供給することを特徴とする請求項 15 または 16 記載の基板処理装置。

【請求項 18】 前記ガスの流れは、前記処理容器内を、前記被処理基板の第 1 の側から、径方向上で対向する第 2 の側へと流れることを特徴とする請求項 17 記載の基板処理装置。

【請求項 19】 前記ラジカル形成部は、窒素ガスおよび酸素ガスを 400 ～ 500 kHz の周波数で励起することを特徴とする請求項 15 ～ 18 のうち、いずれか一項記載の基板処理装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は半導体装置に係り、特に高誘電体膜を有する、超微細化高速半導体装置の製造方法に関する。

##### 【0002】

今日の超高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のゲート長が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速



常に薄い必要があり、厚さが厚いと高誘電体膜をゲート絶縁膜に使った効果が相殺される。一方、かかる非常に薄いベース酸化膜は、シリコン基板表面を一様に覆う必要があり、また界面準位等の欠陥を形成しないことが要求される。

#### 【0007】

図1は高誘電体ゲート絶縁膜を有する高速半導体装置10の概略的な構成を示す。

#### 【0008】

図1を参照するに、半導体装置10はシリコン基板11上に形成されており、シリコン基板11上には薄いベース酸化膜12を介して、 $Ta_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 等の高誘電体ゲート絶縁膜13が形成され、さらに前記高誘電体ゲート絶縁膜13上にはゲート電極14が形成されている。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開2002-100627

##### 【特許文献2】

WO 02/23614

##### 【特許文献3】

特開平09-148543。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記半導体装置10においては、ベース酸化膜12上に形成される高誘電体ゲート絶縁膜13の機能を発現させるためには、堆積した高誘電体膜13を熱処理により結晶化し、また酸素欠損補償を行う必要がある。このような熱処理を高誘電体膜13に対して行った場合、ベース酸化膜12の膜厚が増大してしまうという問題があった。

このような熱処理に伴うベース酸化膜12の膜厚の増大の原因の一つとして、熱処理を行った際に、前記ベース酸化膜層12のシリコンと前記高誘電体膜13の金属が相互拡散してシリケート層を形成していることが推察される。このような

ベース酸化膜 12 の熱処理に伴う膜厚増大の問題は、特にベース酸化膜 12 の膜厚が、ベース酸化膜として望ましい数原子層以下の膜厚まで低減された場合、非常に深刻な問題になる。

#### 【0011】

前記のベース酸化膜の膜厚の増大を抑える対策として、前記ベース酸化膜層の表面を窒化して酸窒化膜を形成したものが、図 2 に示す半導体装置 20 である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

#### 【0012】

図 2 を参照するに、前記ベース酸化膜層 12 の表面部分に、シリコン基板 11 とベース酸化膜 12 との間の界面の平坦性が保たれるような範囲で窒素 (N) がドーピングされ、酸窒化膜 12A が形成されており、前記したようなシリケート層が形成されて前記ベース酸化膜 12 の増膜が生じるのを防止している。

#### 【0013】

しかしながら、前記半導体装置 20 の場合は、前記ベース酸化膜層 12 を窒化して前記酸窒化膜 12A を窒化する工程を新たに追加する必要が生じて生産性が低下してしまうという問題が生じる。さらに、前記ベース酸化膜層 12 の深さ方向における窒素濃度の制御は非常に困難であるという問題があった。特にシリコン基板 11 とベース酸化膜 12 との界面近傍に窒素が濃集すると界面準位が形成され、キャリアの捕獲やリーク電流経路の形成などの問題を生じることが知られている。

#### 【0014】

そこで本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な基板処理方法および基板装置を提供することを概括的課題とする。

#### 【0015】

本発明のより具体的な課題は、シリコン基板表面に非常に薄い、典型的には 1 ～ 3 原子層の酸窒化膜を単一の工程で形成することのできる基板処理方法および基板処理装置を提供することにある。

#### 【0016】

本発明の他の課題は、シリコン基板表面に非常に薄い、典型的には 1 ～ 3 原子

層の酸化膜を、形成される深さ方向において所望の窒素濃度に制御できる基板処理方法および基板処理装置を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するために、

請求項1に記載したように

高周波プラズマにより窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成し、前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルを被処理基板表面に供給して前記被処理基板表面に絶縁膜を形成する絶縁膜の形成方法により、また、

請求項2に記載したように、

窒素ガスまたは窒素化合物であるガスと酸素ガスまたは酸素化合物であるガスを混合して混合ガスを形成する第1の工程と、

前記混合ガスを高周波プラズマにより励起して窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成する第2の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルをシリコンを含む被処理基板表面に供給する第3の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルにより、前記被処理基板表面に窒素を含む絶縁膜を形成する第4の工程を含むことを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また、

請求項3に記載したように、

前記被処理基板はシリコン基板よりなり、前記絶縁膜は酸化膜であることを特徴とする請求項2記載の絶縁膜の形成方法により、また、

請求項4に記載したように、

前記第1の工程は、前記混合ガス中の前記窒素ガスまたは窒素化合物であるガスに対する前記酸素ガスまたは酸素化合物であるガスの割合を、時間とともに変化させる工程を含むことを特徴とする請求項2または3記載の絶縁膜の形成方法により、また、

請求項5に記載したように、

前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルは、前記被処理基板の表面に沿って流れ

圧力を  $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ ) まで減圧することが可能になる

一方、前記排気口 21A はバルブ 24A および APC 24B を介して直接にもポンプ 24 に結合されており、前記バルブ 24A を開放することにより、前記プロセス空間は、前記ポンプ 24 により  $1.33 \text{ Pa} \sim 13.3 \text{ kPa}$  ( $0.01 \sim 100 \text{ Torr}$ ) の圧力まで減圧される。

#### 【0024】

また前記処理容器 21 には前記被処理基板 W に対して排気口 21A と対向する側にリモートプラズマ源 26 が設置されており、さらに前記リモートプラズマ源 26 には窒素および酸素を供給するためのガス供給装置 30 が接続されている。前記ガス供給装置 30 では、供給される窒素に対して、図 9～図 13 にて後述の方法で微量の酸素を混合して所定の混合比（酸素濃度で約  $10 \text{ ppm} \sim 600 \text{ ppm}$  程度）に調整する。前記の方法で調整された窒素と酸素の混合気を前記リモートプラズマ源 26 に Ar などの不活性ガスと共に供給し、これをプラズマにより活性化することにより、所定の混合比で窒素ラジカルおよび酸素ラジカルが形成される。このように、前記リモートプラズマ源 26 に供給される窒素と酸素の混合比を調整することにより、前記リモートプラズマ源 26 にて生成される窒素ラジカルと酸素ラジカルの比を調整することが可能となり、その結果被処理基板 W 上に所望の窒素濃度に調整された酸化膜を形成することができる。

#### 【0025】

図 3 の基板処理装置 100 では、さらに前記搬入・搬出室 21C を窒素ガスによりパージするパージライン 21c が設けられ、さらに前記磁気シール室 22B を窒素ガスによりパージするパージライン 22b およびその排気ライン 22c が設けられている。より詳細に説明すると、前記排気ライン 22c にはバルブ 29A を介してターボ分子ポンプ 29B が結合され、前記ターボ分子ポンプ 29B はバルブ 29C を介してポンプ 24 に結合されている。また、前記排気ライン 22c はポンプ 24 とバルブ 29D を介しても直接に結合されており、これにより磁気シール室 22B を様々な圧力に保持することが可能になる。

#### 【0026】

るように形成されたガスの流れに乗って供給されることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のうち、いずれか一項記載の絶縁膜形成方法により、また、

請求項 6 に記載したように、

前記ガスの流れは、前記被処理基板の第 1 の側から、径方向上で対向する第 2 の側へと流れることを特徴とする請求項 5 記載の絶縁膜の形成方法により、また、

請求項 7 に記載したように、

前記高周波プラズマは、窒素ガスおよび酸素ガスを 400～500 kHz の周波数で励起することにより形成されることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のうち、いずれか一項記載の絶縁膜の形成方法により、また、

請求項 8 に記載したように、

高周波プラズマにより窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成し、前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルを被処理基板表面に供給して前記被処理基板表面に絶縁膜を形成する半導体装置の形成方法により、また、

請求項 9 に記載したように、

窒素ガスまたは窒素化合物であるガスと酸素ガスまたは酸素化合物であるガスを混合して混合ガスを形成する第 1 の工程と、

前記混合ガスを高周波プラズマにより励起して窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成する第 2 の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルをシリコンを含む被処理基板表面に供給する第 3 の工程と、

前記窒素ラジカルおよび前記酸素ラジカルにより、前記被処理基板表面に窒素を含む絶縁膜を形成する第 4 の工程を含むことを特徴とする半導体装置の形成方法により、また、

請求項 10 に記載したように、

前記被処理基板はシリコン基板よりなり、前記絶縁膜は酸窒化膜であることを特徴とする請求項 9 記載の半導体装置の形成方法により、また、

請求項 11 に記載したように、

前記第 1 の工程は、前記混合ガス中の前記窒素ガスまたは窒素化合物であるガ

スに対する前記酸素ガスまたは酸素化合物であるガスの割合を、時間とともに変化させる工程を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の半導体装置の製造方法により、また、

請求項 12 に記載したように、

前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルは、前記被処理基板の表面に沿って流れるように形成されたガスの流れに乗って供給されることを特徴とする請求項 9 乃至 11 のうち、いずれか一項記載の半導体装置の製造方法により、また、

請求項 13 に記載したように、

前記ガスの流れは、前記被処理基板の第 1 の側から、径方向上で対向する第 2 の側へと流れることを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法により、また、

請求項 14 に記載したように、

前記高周波プラズマは、窒素ガスおよび酸素ガスを 400～500 kHz の周波数で励起することにより形成されることを特徴とする請求項 9 乃至 13 のうち、いずれか一項記載の半導体装置の製造方法により、また、

請求項 15 に記載したように、

高周波プラズマにより窒素ラジカルと酸素ラジカルを形成するラジカル形成部と、

被処理基板を保持する処理容器とよりなり、

前記処理容器は、前記ラジカル形成部から前記窒素ラジカルと酸素ラジカルを供給され、前記被処理基板表面に前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルを供給することにより前記被処理基板表面に絶縁膜を形成することを特徴とする基板処理装置により、また、

請求項 16 に記載したように、

前記ラジカル形成部に供給される窒素を含む第 1 の原料ガスと酸素を含む第 2 の原料ガスを混合し、前記第 1 の原料ガスと第 2 の原料ガスの混合比を制御して、前記ラジカル形成部にて生成されて前記処理容器に供給される前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルの供給比を制御するガス供給設備を設けたことを特徴とする請求項 15 記載の基板処理装置により、また、

1 実施例による基板処理装置 100 の概略的構成を示す。

#### 【0020】

図3を参照するに、基板処理装置100は、ヒータ22Aを備えプロセス位置と基板搬入・搬出位置との間を上下動自在に設けられた基板保持台22を収納し、前記基板保持台22と共にプロセス空間21Bを画成する処理容器21を備えており、前記基板保持台22は駆動機構22Cにより回動される。なお、前記処理容器21の内壁面は石英ガラスよりなる内部ライナ21Gにより覆われており、これにより、露出金属面からの被処理基板の金属汚染を $1 \times 10^{10}$ 原子/cm<sup>2</sup>以下のレベルに抑制している。

#### 【0021】

また前記基板保持台22と駆動機構22Cとの結合部には磁気シール28が形成され、磁気シール28は真空環境に保持される磁気シール室22Bと大気環境中に形成される駆動機構22Cとを分離している。磁気シール28は液体であるため、前記基板保持台22は回動自在に保持される。

#### 【0022】

図示の状態では、前記基板保持台22はプロセス位置にあり、下側に被処理基板の搬入・搬出のための搬入・搬出室21Cが形成されている。前記処理容器21はゲートバルブ27Aを介して基板搬送ユニット27に結合されており、前記基板保持台22が搬入・搬出時に21C中に下降した状態において、前記ゲートバルブ27Aを介して基板搬送ユニット27から被処理基板Wが基板保持台22上に搬送され、また処理済みの基板Wが基板保持台22から基板搬送ユニット27に搬送される。

#### 【0023】

図3の基板処理装置100では、前記処理容器21のゲートバルブ27Aに近い部分に排気口21Aが形成されており、前記排気口21Aにはバルブ23Aを介してターボ分子ポンプ23Bが結合されている。前記ターボ分子ポンプ23Bには、さらにドライポンプおよびメカニカルブースターポンプを結合して構成したポンプ24がバルブ23Cを介して結合されており、前記ターボ分子ポンプ23Bおよびドライポンプ24を駆動することにより、前記プロセス空間21Bの

請求項 17 に記載したように、

前記処理容器は前記ラジカル形成部を側面上に有し、前記被処理基板の表面にそって流れるようにガスの流れを形成し、前記窒素ラジカルと酸素ラジカルを、前記被処理基板の表面に沿って流れるように形成されたガスの流れに乗って前記被処理基板の表面に供給することを特徴とする請求項 15 または 16 記載の基板処理装置により、また

請求項 18 に記載したように、

前記ガスの流れは、前記処理容器内を、前記被処理基板の第 1 の側から、径方向向上で対向する第 2 の側へと流れることを特徴とする請求項 17 記載の基板処理装置により、また、

請求項 19 に記載したように、

前記ラジカル形成部は、窒素ガスおよび酸素ガスを 400～500kHz の周波数で励起することを特徴とする請求項 15～18 のうち、いずれか一項記載の基板処理装置によって解決する。

#### 〔作用〕

本発明によれば、高周波プラズマ励起された窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを使って、非常に薄い酸化膜を単一の工程で形成することが可能になり、酸化膜を窒化して酸化膜を形成する場合に比べて工程数を減らして生産性を向上することが可能となる。また本発明によれば、酸化膜形成工程において、供給される窒素ラジカルに添加する酸素ラジカルの量を、酸化膜形成中に制御することが可能となった。その結果、形成される酸化膜中の窒素濃度を、形成される酸化膜の深さ方向において所望のプロファイルに制御することが可能になる。

#### 【0018】

またこの場合、従来用いられていたシリコン酸化膜に比較して酸化膜の誘電率が大きいため、熱酸化膜換算膜厚を減少させることが可能になる。

#### 【0019】

#### 【発明の実施の形態】

#### 〔第 1 実施例〕

図 3 は、図 2 のシリコン基板 11 上に酸化膜を形成するための、本発明の第



度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。

#### 【0003】

##### 【従来の技術】

しかしゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下になると、ゲート絶縁膜の厚さも、従来の熱酸化膜を使った場合、 $1\sim 2\text{nm}$ 、あるいはそれ以下に設定する必要があるが、このように非常に薄いゲート絶縁膜ではトンネル電流が増大し、その結果ゲートリーク電流が増大する問題を回避することができない。

#### 【0004】

このような事情で従来より、比誘電率が熱酸化膜のものよりもはるかに大きく、このため実際の膜厚が大きくても $\text{SiO}_2$ 膜に換算した場合の膜厚が小さい $\text{Ta}_2\text{O}_5$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、さらには $\text{ZrSiO}_4$ あるいは $\text{HfSiO}_4$ のような高誘電体材料をゲート絶縁膜に対して適用することが提案されている。このような高誘電体材料を使うことにより、ゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下と、非常に短い超高速半導体装置においても $10\text{nm}$ 程度の物理的膜厚のゲート絶縁膜を使うことができ、トンネル効果によるゲートリーク電流を抑制することができる。

#### 【0005】

例えば従来より $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜は $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ および $\text{O}_2$ を気相原料としたCVD法により形成できることが知られている。典型的な場合、CVDプロセスは減圧環境下、約 $480^\circ\text{C}$ 、あるいはそれ以上の温度で実行される。このようにして形成された $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜は、さらに酸素雰囲気中において熱処理され、その結果、膜中の酸素欠損が解消され、また膜自体が結晶化する。このようにして結晶化された $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜は大きな比誘電率を示す。

#### 【0006】

チャネル領域中のキャリアモビリティを向上させる観点からは、高誘電体ゲート酸化膜とシリコン基板との間に、 $1\text{nm}$ 以下、好ましくは $0.8\text{nm}$ 以下の厚さのきわめて薄いベース酸化膜を介在させるのが好ましい。ベース酸化膜は非

前記搬入・搬出室 21C はポンプ 24 によりバルブ 24C を介して排気され、あるいはターボ分子ポンプ 23B によりバルブ 23D を介して排気される。前記プロセス空間 21B 中において汚染が生じるのを回避するために、前記搬入・搬出室 21C はプロセス空間 21B よりも低圧に維持され、また前記磁気シール室 22B は差動排気されることで前記搬入・搬出室 21C よりもさらに低圧に維持される。

#### 【0027】

次に、前記基板処理装置 100 に設けられた前記リモートプラズマ源 26 の構成を示す。

#### 【0028】

図 4 は、図 3 の基板処理装置 40 において使われるリモートプラズマ源 26 の構成を示す。

#### 【0029】

図 4 を参照するに、リモートプラズマ源 26 は、内部にガス循環通路 26a とこれに連通したガス入り口 26b およびガス出口 26c を形成された、典型的にはアルミニウムよりなるブロック 26A を含み、前記ブロック 26A の一部にはフェライトコア 26B が形成されている。

#### 【0030】

前記ガス循環通路 26a およびガス入り口 26b、ガス出口 26c の内面にはフッ素樹脂コーティング 26d が施され、前記フェライトコア 26B に巻回されたコイルに周波数が 400 kHz の高周波を供給することにより、前記ガス循環通路 26a 内にプラズマ 26C が形成される。

#### 【0031】

プラズマ 26C の励起に伴って、前記ガス循環通路 26a 中には窒素ラジカル、酸素ラジカルおよび窒素イオン、酸素イオンが形成されるが、窒素イオンと酸素イオンは前記循環通路 26a を循環する際に消滅し、前記ガス出口 26c からは主に窒素ラジカル  $N_2^*$  と酸素ラジカル  $O_2^*$  が放出される。さらに図 4 の構成では前記ガス出口 26c に接地されたイオンフィルタ 26e を設けることにより、窒素イオンをはじめとする荷電粒子が除去され、前記処理空間 21B には窒素ラ

ジカルと酸素ラジカルのみが供給される。また、前記イオンフィルタ 2 6 e を接地させない場合においても、前記イオンフィルタ 2 6 e の構造は拡散板として作用するため、十分に窒素イオンをはじめとする荷電粒子を除去することができる。

### 【0 0 3 2】

図 5 は、図 4 のリモートプラズマ源 2 6 により形成されるイオンの数と電子エネルギーの関係を、マイクロ波プラズマ源の場合と比較して示す。

### 【0 0 3 3】

図 5 を参照するに、マイクロ波によりプラズマを励起した場合には窒素分子と酸素分子のイオン化が促進され、多量の窒素イオンと酸素イオンが形成されることになる。これに対し 5 0 0 k H z 以下の高周波によりプラズマを励起した場合には、形成される窒素イオンと酸素イオンの数が大幅に減少する。マイクロ波によりプラズマ処理を行う場合には、図 6 に示すように、 $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  ( $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$ ) の高真空が必要になるが、高周波プラズマ処理は、 $13.3 \sim 13.3 \text{ kPa}$  ( $0.1 \sim 100 \text{ Torr}$ ) の比較的高い圧力で実行可能である。

### 【0 0 3 4】

次に図 7 では、マイクロ波によりプラズマを励起する場合と、高周波によりプラズマを励起する場合との間での、イオン化エネルギー変換効率、放電可能圧力範囲、プラズマ消費電力、プロセスガス流量の比較を示す。

### 【0 0 3 5】

図 7 を参照するに、イオン化エネルギー変換効率は、マイクロ波励起の場合に約  $1 \times 10^{-2}$  程度であるのに対し、R F 励起の場合、約  $1 \times 10^{-7}$  まで減少しており、また放電可能圧力はマイクロ波励起の場合  $0.1 \text{ mTorr} \sim 0.1 \text{ Torr}$  ( $13.3 \text{ mPa} \sim 13.3 \text{ Pa}$ ) 程度であるのに対し、R F 励起の場合には、 $0.1 \sim 100 \text{ Torr}$  ( $13.3 \text{ Pa} \sim 13.3 \text{ kPa}$ ) 程度であることがわかる。これに伴い、プラズマ消費電力は R F 励起の場合の方がマイクロ波励起の場合よりも大きく、プロセスガス流量は、R F 励起の場合の方がマイクロ波励起の場合よりもはるかに大きくなっている。

## 【0036】

図3の基板処理装置では、酸窒化膜の形成を窒素イオンおよび酸素イオンではなく窒素ラジカルおよび酸素ラジカルで行っており、このため励起される窒素イオンと酸素イオンの数は少ない方が好ましい。また被処理基板に加えられるダメージを最小化する観点からも、励起される窒素イオンと酸素イオンの数は少ないのが好ましい。さらに図3の基板処理装置では、励起される窒素ラジカルと酸素ラジカルの数も少なく、高誘電体ゲート絶縁膜下の非常に薄い酸窒化膜を形成するのに好適である。

## 【0037】

図8(A), (B)は、それぞれ図3の基板処理装置100を使って被処理基板Wに酸窒化膜を形成する場合を示す側面図および平面図である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

## 【0038】

実際に前記被処理基板Wに酸窒化膜が形成される手順は以下の通りとなる。まず、リモートプラズマラジカル源26にはArガスと、前記ガス供給装置30から前記したように所定の混合比に調整された窒素ガスおよび酸素が供給され、プラズマを数100kHzの周波数で高周波励起することにより、所定の混合比の窒素ラジカルおよび酸素ラジカルが形成される。形成された窒素ラジカルと酸素ラジカルは前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、前記排気口21Aおよびポンプ24を介して排気される。その結果前記プロセス空間21Bは、基板Wのラジカル酸窒化に適当な、 $6.65\text{ Pa} \sim 1.33\text{ kPa}$  ( $0.05 \sim 10\text{ Torr}$ )の範囲のプロセス圧に設定される。このようにして、窒素ラジカルと酸素ラジカルが前記被処理基板Wの表面に沿って流れる際に、回転している前記被処理基板Wの表面に非常に薄い、典型的には1～3原子層の酸窒化膜を形成する。

## 【0039】

図8(A), (B)の酸窒化膜形成工程では、酸窒化膜形成に先立ち以下に示すパージ工程を行うことも可能である。前記パージ工程では、前記バルブ23Aおよび23Cが開放され、バルブ24Aが閉鎖されることで前記処理空間21Bの圧力が $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の圧力まで減圧されるが、そ

の後の酸化膜形成工程ではバルブ 2 3 A および 2 3 C は閉鎖され、ターボ分子ポンプ 2 3 B はプロセス空間 2 1 B の排気経路には含まれない。

#### 【 0 0 4 0 】

前記パージ工程を加えることで処理空間 2 1 B 中に残留している酸素や水分をパージすることが可能である。

#### 【 0 0 4 1 】

また、図 8 (B) の平面図よりわかるように、ターボ分子ポンプ 2 3 B は、基板搬送ユニット 2 7 を避けて、処理容器 2 1 の横に突出するような形で配置されている。この場合、次の図 9 (A) , (B) に示すように、ターボ分子ポンプ 2 3 B の配置を変更することも可能である。

#### 【 0 0 4 2 】

図 9 (A) , (B) は、基板処理装置 4 0 の構成を示す、それぞれ側面図および平面図である。ただし図 9 (A) , (B) 中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

#### 【 0 0 4 3 】

図 9 (A) , (B) を参照するに、基板処理装置 4 0 はターボ分子ポンプ 2 3 B を、図 2 9 のように処理容器 2 1 の外側、すなわち前記基板搬送ユニット 2 7 と反対の側に配置する。これに伴い、前記処理容器 2 1 には前記ターボ分子ポンプ 2 3 B に協働する排気口 2 1 E が、前記基板搬送室と反対の側に形成される。

#### 【 0 0 4 4 】

前記ターボ分子ポンプ 2 3 B は前記処理容器 2 1 の下部に垂直な向きで、すなわち吸気口と排気口とが上下に配列するような向きで、バルブ 2 3 A を介して結合されており、前記ターボ分子ポンプ 2 3 B の排気口は、前記処理容器 2 1 の排気口 2 1 A からバルブ 2 4 A を経て前記ポンプ 2 4 に至る排気ラインに、バルブ 2 4 A の後ろで結合されている。

#### 【 0 0 4 5 】

基板処理装置 4 0 ではターボ分子ポンプ 2 3 B が前記処理容器 2 1 の下側に配置されるため、前記した基板処理装置 1 0 0 と比べて基板処理装置の省スペース化が可能となる。

## 【0046】

実際に前記被処理基板Wに酸化膜が形成される手順は以下の通りとなる。

まず、リモートプラズマラジカル源26にはArガスと、前記ガス供給装置30から前記したように所定の混合比に調整された窒素ガスおよび酸素が供給され、プラズマを数100kHzの周波数で高周波励起することにより、所定の混合比の窒素ラジカルおよび酸素ラジカルが形成される。形成された窒素ラジカルと酸素ラジカルは前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、前記排気口21Aおよびポンプ24を介して排気される。その結果前記プロセス空間21Bは、基板Wのラジカル酸化に適当な、 $6.65\text{ Pa} \sim 1.33\text{ kPa}$  ( $0.05 \sim 10\text{ Torr}$ )の範囲のプロセス圧に設定される。このようにして、窒素ラジカルと酸素ラジカルが前記被処理基板Wの表面に沿って流れる際に、回転している前記被処理基板Wの表面に非常に薄い、典型的には1～3原子層の酸化膜を形成する。

## 【0047】

図9(A), (B)の酸化膜形成工程では、酸化膜形成に先立ち以下に示すパージ工程を行うことも可能である。前記パージ工程では、前記バルブ23Aおよび23Cが開放され、バルブ24Aが閉鎖されることで前記処理空間21Bの圧力が $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の圧力まで減圧されるが、その後の酸化処理ではバルブ23Aおよび23Cは閉鎖され、ターボ分子ポンプ23Bはプロセス空間21Bの排気経路には含まれない。

## 【0048】

前記パージ工程を加えることで処理空間21B中に残留している酸素や水分をパージすることが可能である。

## 【0049】

次に、前記リモートプラズマ源26に窒素および酸素を供給する前記ガス供給装置30の構成図を示す。

## 【0050】

図10を参照するに、前記ガス供給装置30は、窒素導入バルブ31Aを含む窒素導入ライン31、酸素導入バルブ32Aを含む酸素導入ライン32、混合タンク30A、混合気供給バルブ33Aを含む混合気供給ライン33より構成され

る。前記窒素導入ライン 31 において前記窒素導入バルブ 31 A を開放することにより、前記混合タンク 30 A に窒素が導入される。前記混合タンク 30 A に酸素を混合する場合は、窒素が供給されている間に、前記酸素導入バルブ 32 A を短時間だけ開放し、酸素導入ライン 32 より微量酸素を前記混合タンク内に混合する。混合される酸素の濃度は、前記酸素導入バルブ 32 A の開放時間により、調整される。前記混合タンク 30 A において混合された窒素と酸素は、混合ガス供給ライン 33 より、混合ガス供給バルブ 33 A を開放することにより、前記リモートプラズマ源 26 に供給される。

#### 【0051】

前記したように、前記リモートプラズマ源 26 に供給される混合ガス中の、窒素に対する酸素の濃度を調整することにより、形成される窒素ラジカルと酸素ラジカル比を調整することが可能となり、前記処理容器 21 内において所望の窒素濃度であって非常に薄い、典型的には 1～3 原子層の酸窒化膜を形成することが可能となる。

#### 【0052】

また、酸化膜を形成した後で表面を窒化して酸窒化膜を形成する場合と比較すると、酸窒化膜を 1 工程で形成することが可能であるために工程数が 1 工程少なくてすみ、生産性を向上させることができる。

#### 【0053】

次に、形成される酸窒化膜の窒素濃度を制御する方法を具体的に説明する。

#### 【0054】

図 11 に、時間経過を横軸にとり、前記窒素ガス供給バルブ 31 A と、酸素ガス供給バルブ 32 A の開閉のタイミングを示すタイミングチャートを示す。

#### 【0055】

図 11 を参照するに、前記窒素ガス 31 A は、窒素と酸素の混合ガスを供給する間は開放しておく。前記酸素供給バルブ 32 A は、短時間開放して閉じ、一定時間経過後再び短時間開放して閉じるという動作を繰り返して、窒素中に所定の酸素を添加して所望の酸素濃度に調整する。このときの前記酸素供給バルブ 32 A の開放時間を  $t_1$ 、前記酸素供給バルブ 32 A が開放してから再び開放するま

での時間を S 1 とすると、前記 t 1 と S 1 の値を調整することにより、窒素に混合される酸素濃度を調整することができる。その結果前記リモートプラズマ源 2 6 において生成される窒素ラジカルと酸素ラジカルの比を調整することができ、前記被処理基板 W に形成される酸化窒素膜の窒素濃度を所望の値に調整することが可能となる。

#### 【0056】

また、この場合窒化にくらべて酸化の反応速度が速いため、窒素に添加する酸素濃度は 1 0 p p m ~ 6 0 0 p p m 程度で酸化窒素膜の窒素濃度は約 1 0 ~ 4 0 % に制御できる。

#### 【0057】

この場合の酸化窒素膜の形成条件は例えば、処理容器 2 1 の圧力を 6 . 6 5 P a ~ 1 . 3 3 k P a ( 0 . 0 5 ~ 1 0 T o r r ) 、 A r ガス流量 0 . 7 ~ 2 s l m 、窒素流量 0 . 0 5 ~ 0 . 9 s l m 、酸素流量 0 ~ 0 . 1 s l m 、窒素と酸素の混合気中の酸素濃度 1 0 p p m ~ 6 0 0 p p m 、もしくは窒素と A r と酸素の混合気中の酸素濃度 1 0 ~ 3 0 0 p p m 、被処理基板温度 4 0 0 ~ 7 0 0 ℃ とすると、形成される酸化窒素膜中の窒素濃度は 1 0 ~ 4 0 % 程度となる。

#### 〔第 2 実施例〕

次に、図 1 2 に、本発明の第 2 実施例である前記窒素供給バルブ 3 1 A と、酸素供給バルブ 3 2 A の時間経過を横軸にとったタイミングチャートを示す。

#### 【0058】

図 1 2 を参照するに、図 1 1 の第 1 実施例の場合と比較して、前記 S 1 は同一であるが、前記酸素供給バルブ 3 2 A が開放されている時間 t 1 が本例の場合 t 2 となって t 1 にくらべて短くなっている。このために混合される酸素の量が減少する。その結果前記リモートプラズマ源 2 6 において生成される酸素ラジカルの量が減少し、前記被処理基板 W 上に酸化窒素膜を形成する際の酸化反応が抑えられる。その結果酸化窒素膜形成の工程で、前記実施例 1 の場合に比べて窒化が進んだ形となり、形成される酸化窒素膜中の窒素濃度を増加させることが可能となる。

#### 〔第 3 実施例〕

次に、図 1 3 に、本発明の第 3 実施例である前記窒素供給バルブ 3 1 A と、酸



素供給バルブ 32A の時間経過を横軸にとったタイミングチャートを示す。

【0059】

図 13 を参照するに、図 11 の第 1 実施例の場合と比較して、前記  $t_1$  は同一であるが、前記酸素供給バルブ 32A が開放されてから再び開放されるまでの時間  $S_1$  が、本例の場合  $S_2$  となって  $S_1$  に比べて長くなっている。このために混合される酸素の量が減少する。その結果前記リモートプラズマ源 26 において生成される酸素ラジカルの量が減少し、前記被処理基板 W 上に酸化膜を形成する際の酸化反応が抑えられる。その結果酸化膜形成の工程で、前記実施例 1 の場合に比べて酸化が進んだ形となり、形成される酸化膜中の酸素濃度を増加させることが可能となる。

[第 4 実施例]

次に、図 14 に、本発明の第 4 実施例である前記酸素供給バルブ 31A と、酸素供給バルブ 32A の時間経過を横軸にとったタイミングチャートを示す。

【0060】

図 14 を参照するに、前記図 11 の第 1 実施例の場合と比較して、供給開始直後から本図中、A で示される酸化工程前半は、前記  $t_1$ 、 $S_1$  が第 1 実施例の場合と同一である。本図中 B で示される酸化工程後半において、前記  $t_1$  が前記  $t_2$  に変更され、前記酸素供給バルブ 32A の開放時間が短くなって酸素の混合量が減少している。このため、実施例 2 の説明で前記したように、酸化膜形成の工程で、前記実施例 1 の場合に比べて酸化が進んだ形となり、形成される酸化膜中の酸素濃度を増加させることが可能となる。この場合、酸化膜形成工程前半で酸素濃度が低く、酸化膜形成工程後半で酸素濃度が高くなる。

【0061】

実際の半導体装置においては、前記したような酸化膜の形成工程を考えた場合、デバイス特性を考慮すると Si 基板に近い部分、すなわち酸化工程前半においてはシリコンと酸化膜の界面が平坦に形成されやすいために酸素濃度が低いことが要求される。また、形成される酸化膜中で、酸化膜の上に形成される高誘電体膜に近い部分、すなわち酸化工程後半に形成される部分においては、金属とシリコンの相互拡散を防止するため酸素濃度が高いほうがよい。本実施

例においては酸化膜の深さ方向において、前記したようなデバイス特性の要求を満たす窒素濃度に調整された酸化膜を形成することが可能である。

#### [第5実施例]

次に、図15に、本発明の第5実施例である前記窒素供給バルブ31Aと、酸素供給バルブ32Aの時間経過を横軸にとったタイミングチャートを示す。

#### 【0062】

図15を参照するに、前記図11の第1実施例の場合と比較して、供給開始直後から本図中、Aで表される酸化工程前半は、前記t1、S1が第1実施例の場合と同一である。本図中Bで示される酸化工程後半において、前記S1が前記S2に変更され、前記酸素供給バルブ32Aを開放してから再び開放するまでの時間が長くなって酸素の混合量が増加している。このため、供給後半では前記実施例3の説明で前記したように、酸化膜形成の工程で、前記実施例1の場合に比べて酸化が進んだ形となり、形成される酸化膜中の窒素濃度を増加させることが可能となる。この場合、酸化工程前半で窒素濃度が低く、酸化工程後半で窒素濃度が高くなる。

#### 【0063】

実際の半導体装置においては、前記したような酸化膜の形成工程を考えた場合、デバイス特性を考慮するとSi基板に近い部分、すなわち酸化工程前半においてはシリコンと酸化膜の界面が平坦に形成されやすいために窒素濃度が低いことが要求される。また、形成される酸化膜中で、酸化膜の上に形成される高誘電体膜に近い部分、すなわち酸化工程後半に形成される部分においては、金属とシリコンの相互拡散を防止するため窒素濃度が高いほうがよい。本実施例においては酸化膜の深さ方向において、前記したようなデバイス特性の要求を満たす、窒素濃度に調整された酸化膜を形成することが可能である。

#### 【0064】

また、窒素ラジカル中に酸素ラジカルを添加する方法としては、窒素ガスに酸素を添加する方法に限定されるものではなく、窒素と酸素を含むガスの組み合わせにおいて可能である。例えば、窒素ガスにNOガスを添加する、NOガスに酸素を添加するなどの方法が可能である。

**【0065】**

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

**【0066】****【発明の効果】**

本発明により、シリコン基板表面に非常に薄い、典型的には1～3原子層の酸窒化膜を単一の工程で形成することが可能となった。

**【0067】**

また、前記酸窒化膜を、形成される深さ方向において所望の窒素濃度に制御することが可能となった。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

高誘電体ゲート絶縁膜とベース酸化膜有する半導体装置装置の構成を示す図である。

**【図2】**

高誘電体ゲート絶縁膜とベース酸化膜および酸窒化膜を有する半導体装置装置の構成を示す図である。

**【図3】**

本発明の第1実施例による基板処理装置の構成を説明する図である。

(A)、(B)は、本発明による基板処理装置による酸窒化膜の形成を示す図である。

**【図4】**

図3の基板処理装置において使われるリモートプラズマ源の構成を示す図である。

**【図5】**

RFリモートプラズマとマイクロ波プラズマの特性を比較する図である。

**【図6】**

R F リモートプラズマとマイクロ波プラズマの放電に関する特性を比較する図である。

【図 7】

マイクロ波によりプラズマを励起する場合と、高周波によりプラズマを励起する場合との比較である。

【図 8】

(A) , (B) は、本発明による基板処理装置による酸化膜の形成を示す図である。

【図 9】

(A) , (B) は、本発明による基板処理装置による酸化膜の形成を示す別の図である。

【図 1 0】

ガス供給装置の構成を示す図である。

【図 1 1】

本発明の第 1 実施例において用いられる窒素と酸素の混合方式を示す図である。

【図 1 2】

本発明の第 2 実施例において用いられる窒素と酸素の混合方式を示す図である。

【図 1 3】

本発明の第 3 実施例において用いられる窒素と酸素の混合方式を示す図である。

【図 1 4】

本発明の第 4 実施例において用いられる窒素と酸素の混合方式を示す図である。

【図 1 5】

本発明の第 5 実施例において用いられる窒素と酸素の混合方式を示す図である。

【符号の説明】

10, 20 半導体装置

11 シリコン基板

12 ベース酸化膜

12A 酸窒化膜

13 高誘電体膜

14 ゲート電極

40, 100 基板処理装置

21 処理容器

21A 排気口

21E 排気口

21B プロセス空間

21C 基板搬入・搬出室

21c、22b、22c パージライン

21G 石英ライナ

22 基板保持台

22A ヒータ

22B 磁気シール槽

22C 基板回転機構

23A, 23C, 23D, 24A, 24B, 24C, 29A, 29D バルブ

23B, 29B ターボ分子ポンプ

24 ポンプ

26 リモートプラズマ源

26A ブロック

26B フェライトコア

26C プラズマ

26a ガス循環通路

26b ガス入り口

26c ガス出口

26d コーティング

26 e イオンフィルタ

27 基板搬送ユニット

27 A ゲートバルブ

30 ガス供給装置

30 A 混合タンク

31 窒素供給ライン

32 酸素供給ライン

33 混合気供給ライン

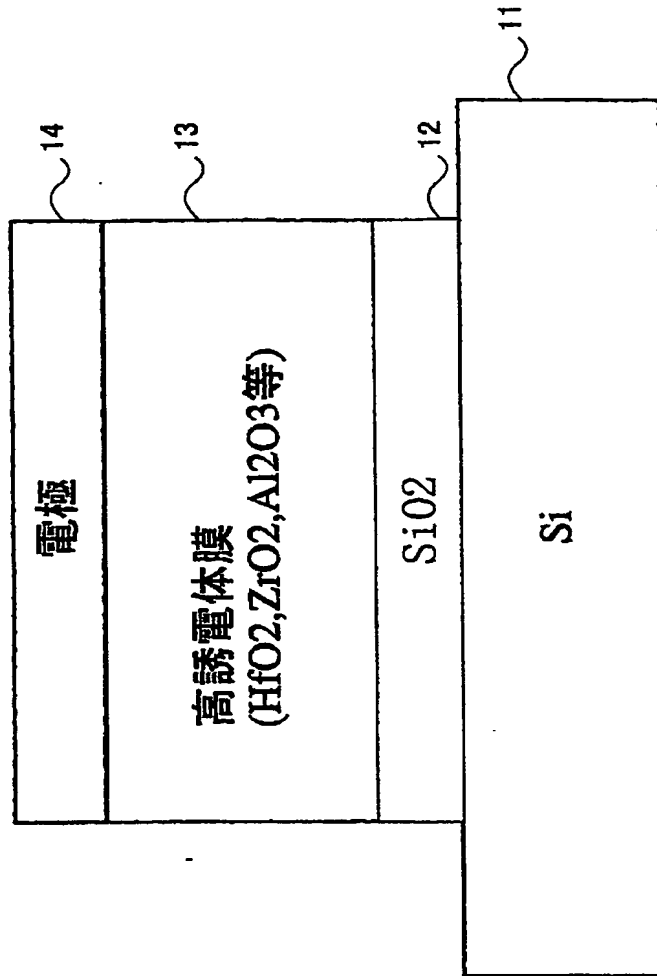
31 A, 32 A, 33 A バルブ

【書類名】

図面

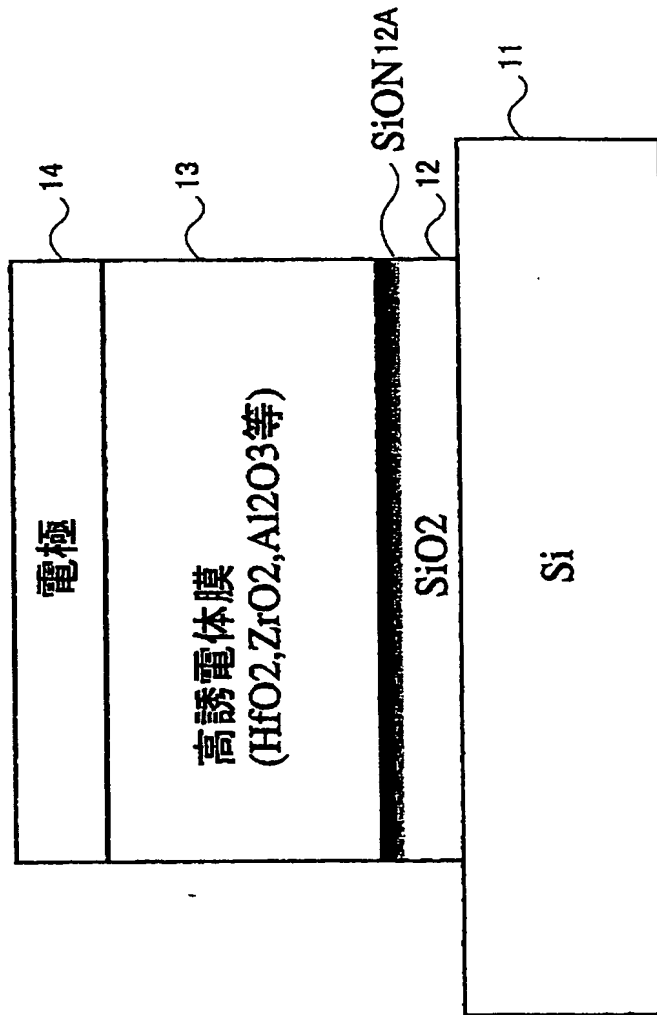
【図 1】

10



【図 2】

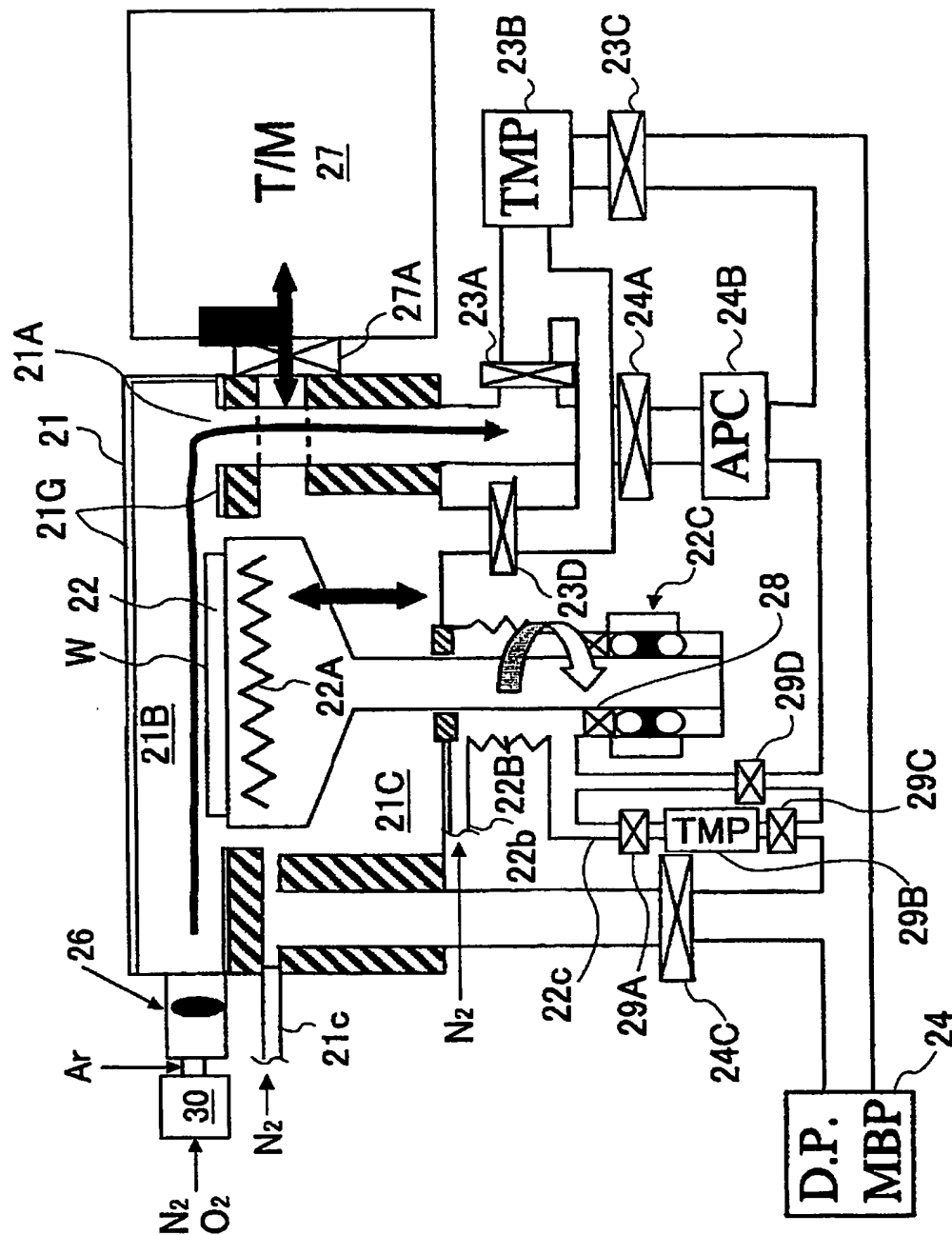
20



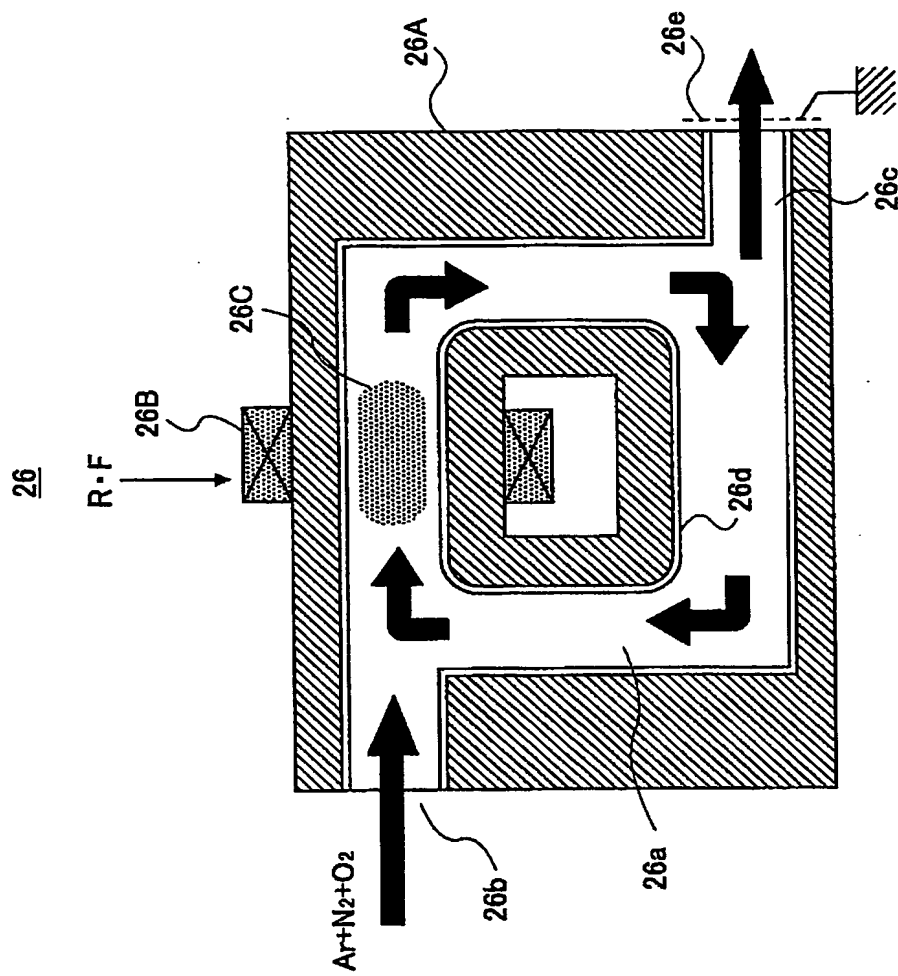


【図3】

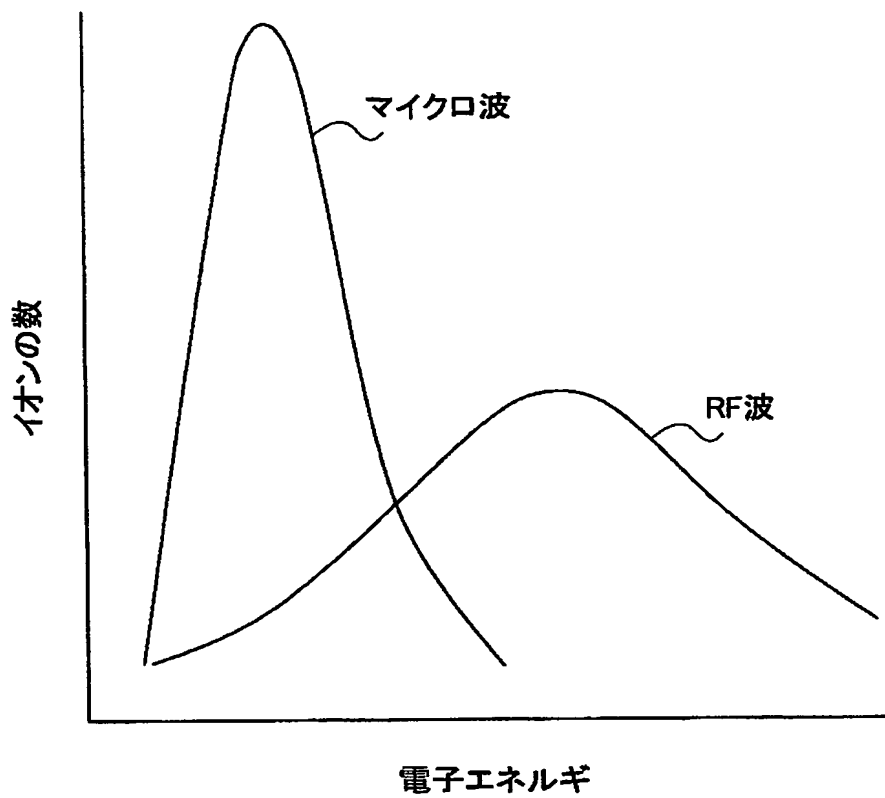
100



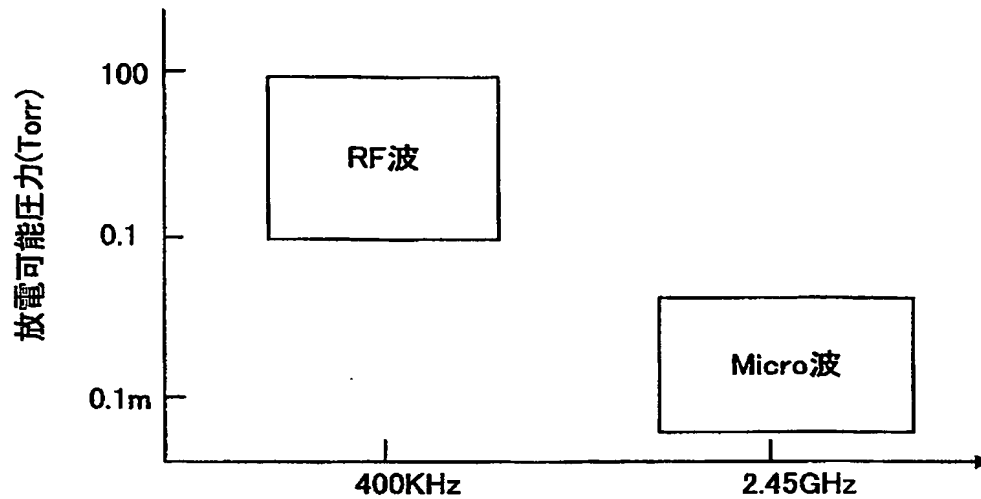
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

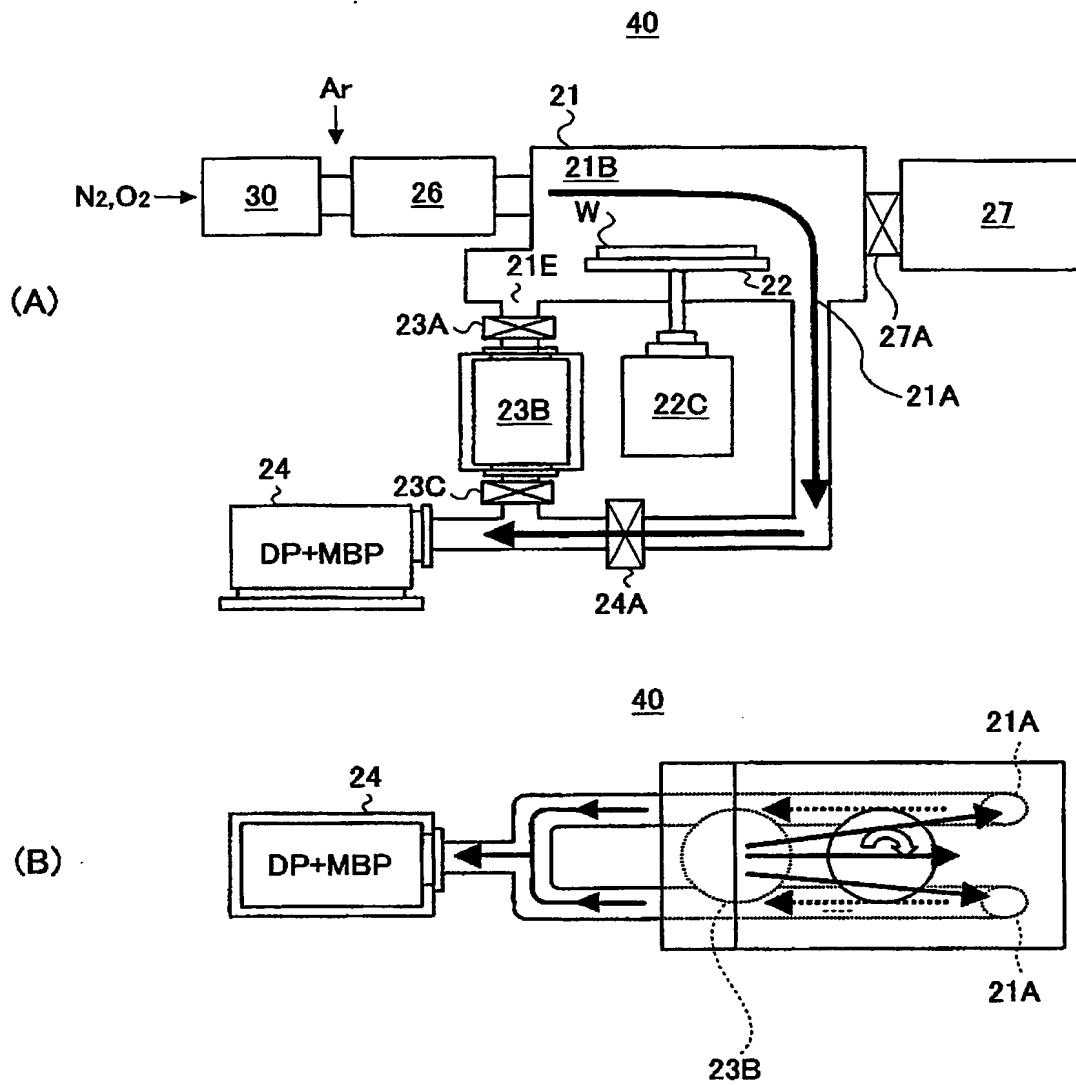
	イオン化エネルギー変換効率	放電可能圧力範囲	プラズマ消費電力	プロセスガス流量
Micro波	1.00E-02	0.1m~0.1Torr	1~500W	0~100sccm
RF波	1.00E-07	0.1~100Torr	1~10kW	0.1~10slm

The figure consists of two schematic diagrams, (A) and (B), illustrating a nitrogen gas supply system for a plasma processing apparatus.

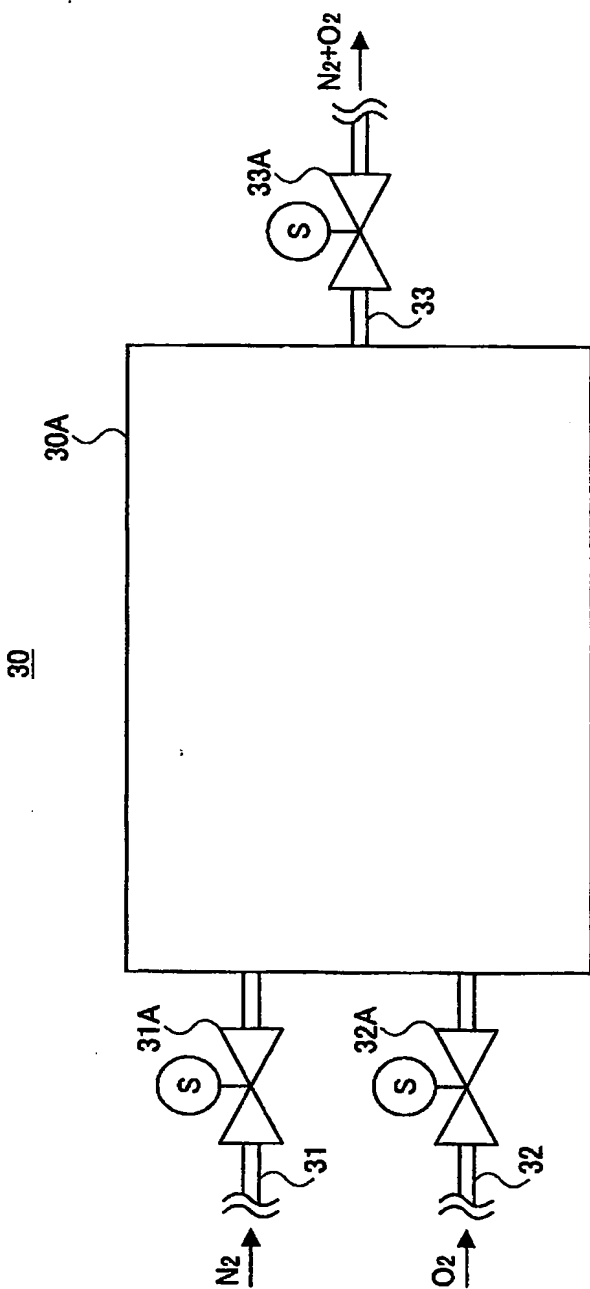
**(A)** This diagram shows a gas supply system 100. It includes a gas source 30 that provides  $N_2$  and  $O_2$  gases. The gas passes through a flow control valve 26 and enters a chamber 21. Inside the chamber, a workpiece W is mounted on a pedestal 22, which is supported by a base 22C. The chamber 21 is connected to a vacuum pump 24 via a line 24A. The chamber 21 is also connected to a T.M.P. (Thermal Mass Pump) 23B via a line 23A. The T.M.P. 23B is connected to a T.M. (Thermal Mass) unit 27 via a line 27A. The T.M. unit 27 is connected to the T.M.P. 23B via a line 23C. The T.M.P. 23B is also connected to the vacuum pump 24 via a line 23B.

**(B)** This diagram shows a gas supply system 20. It includes a gas source 24 that provides  $N_2$  gas. The gas passes through a flow control valve 26 and enters a chamber 21. Inside the chamber, a workpiece W is mounted on a pedestal 22, which is supported by a base 22C. The chamber 21 is connected to a vacuum pump 24 via a line 24A. The chamber 21 is also connected to a T.M.P. (Thermal Mass Pump) 23B via a line 23A. The T.M.P. 23B is connected to a T.M. (Thermal Mass) unit 27 via a line 27A. The T.M. unit 27 is connected to the T.M.P. 23B via a line 23C. The T.M.P. 23B is also connected to the vacuum pump 24 via a line 23B.

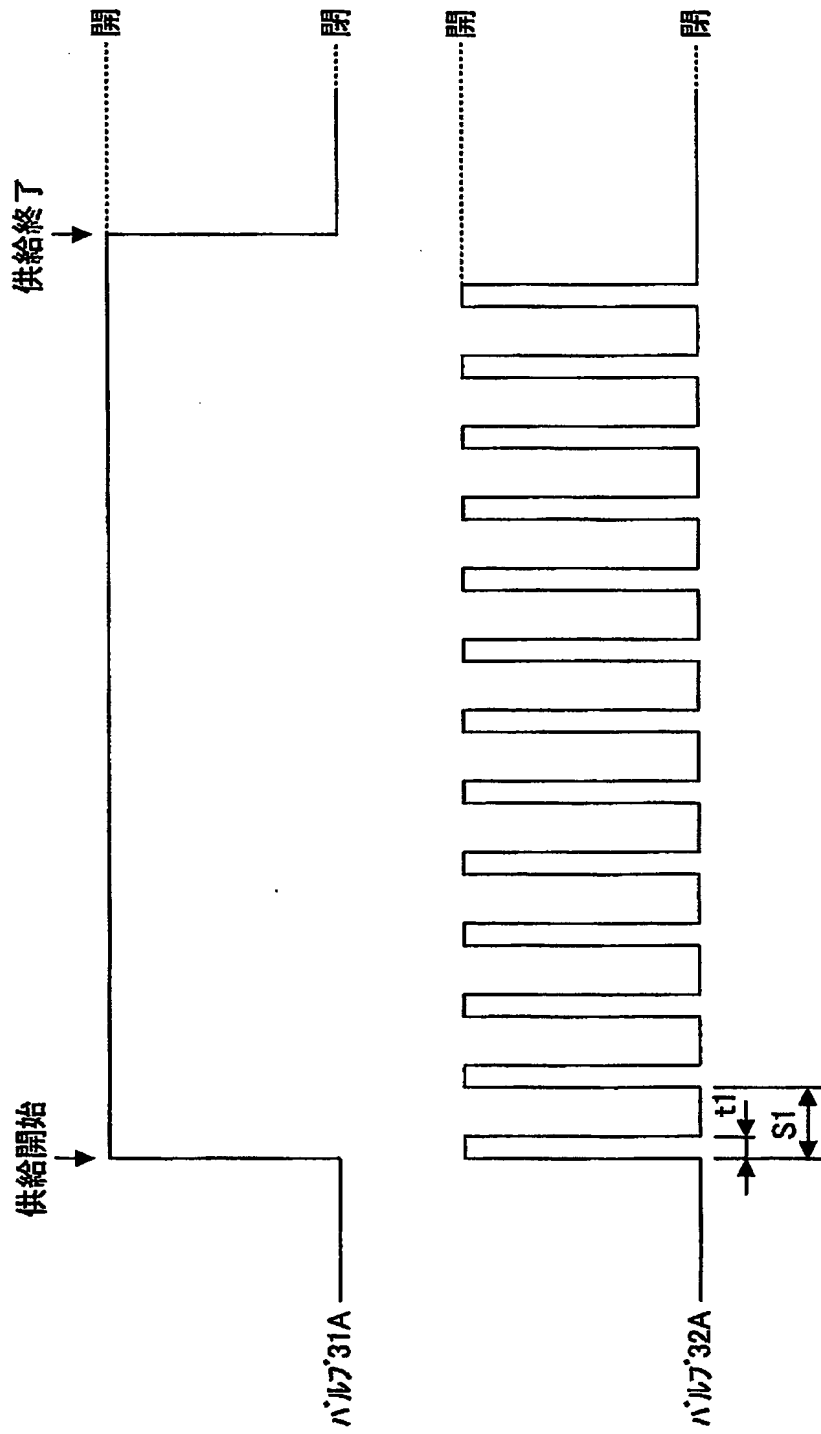
【図 9】



【図10】

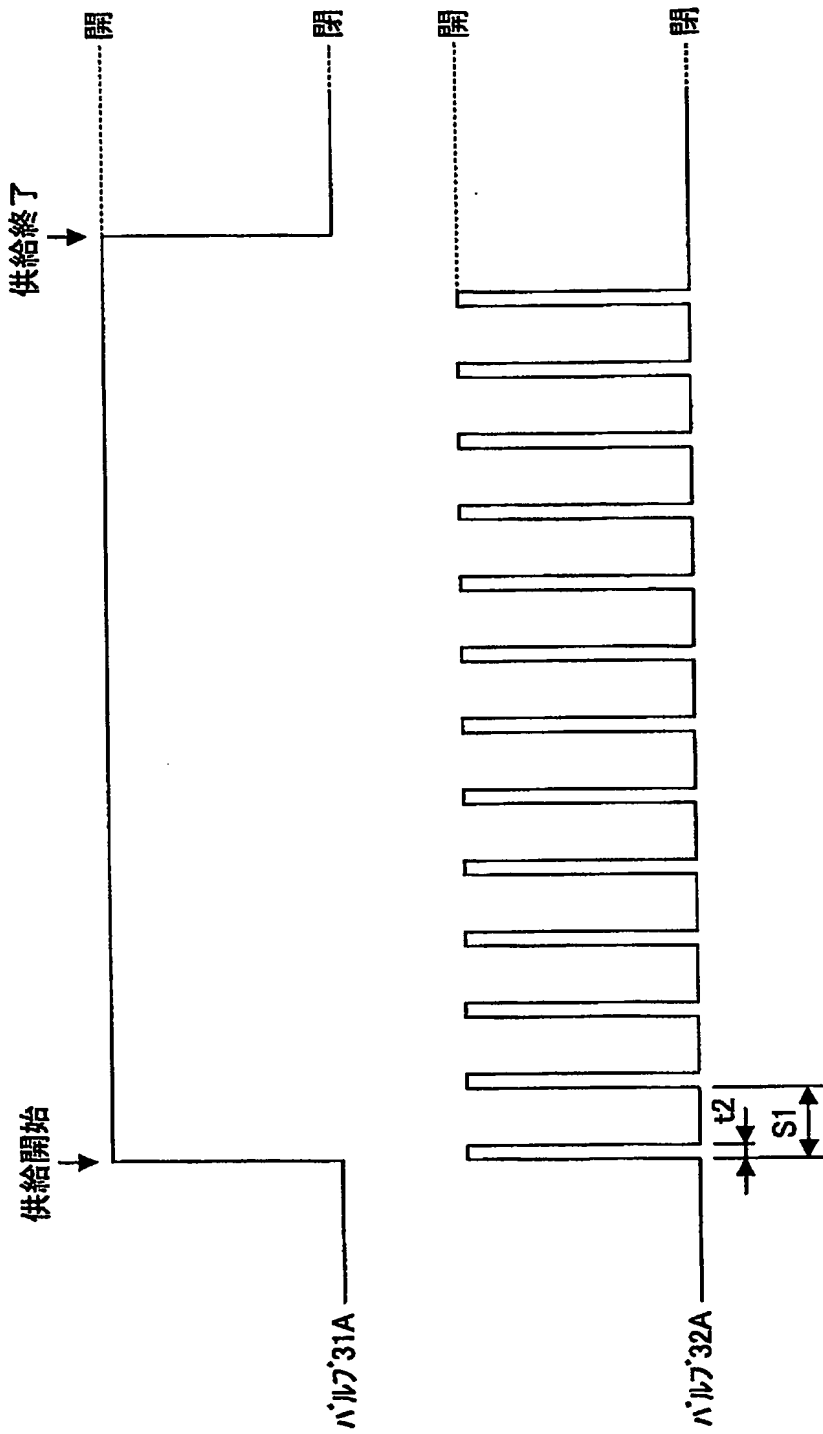


【図 11】

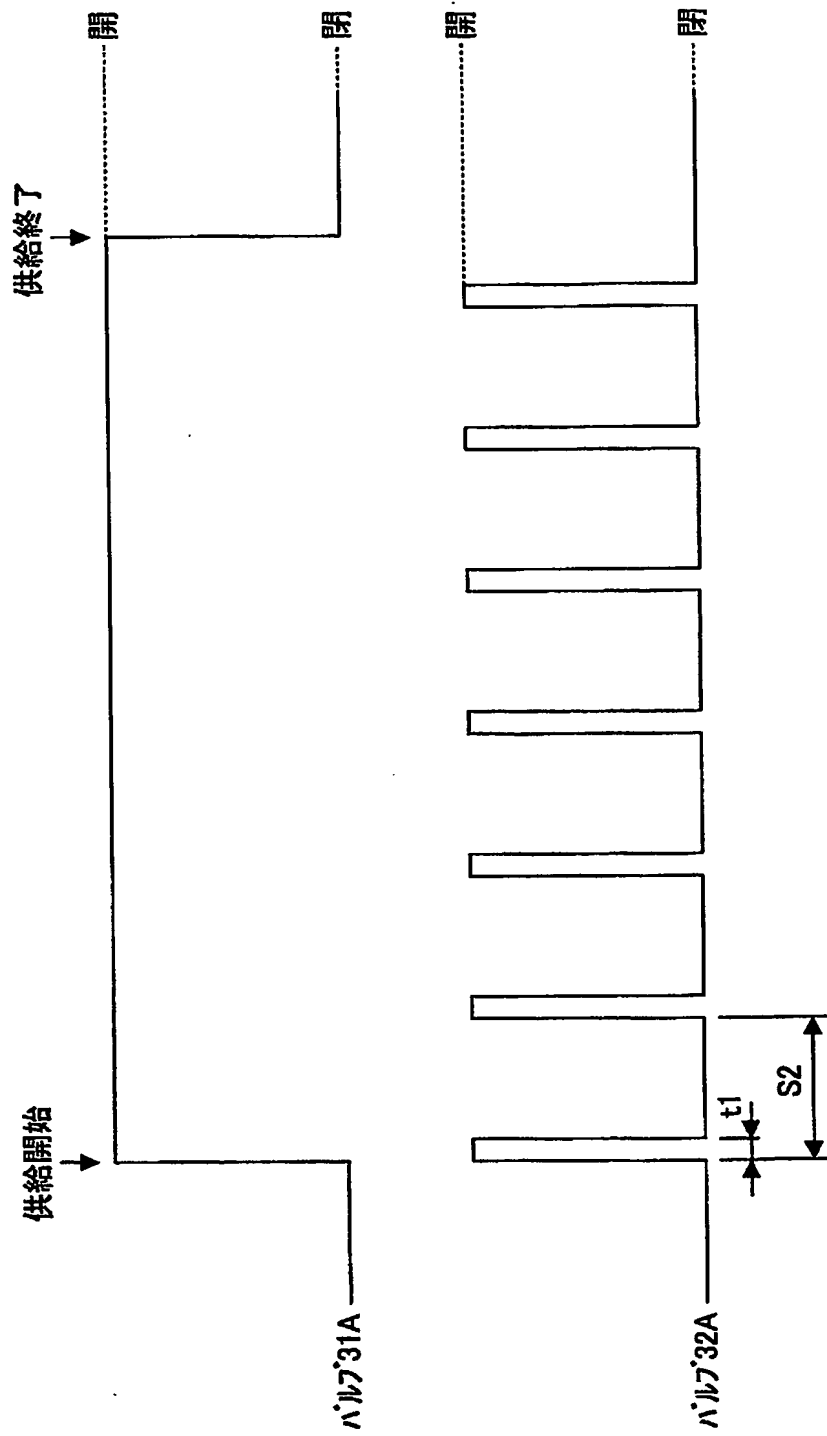




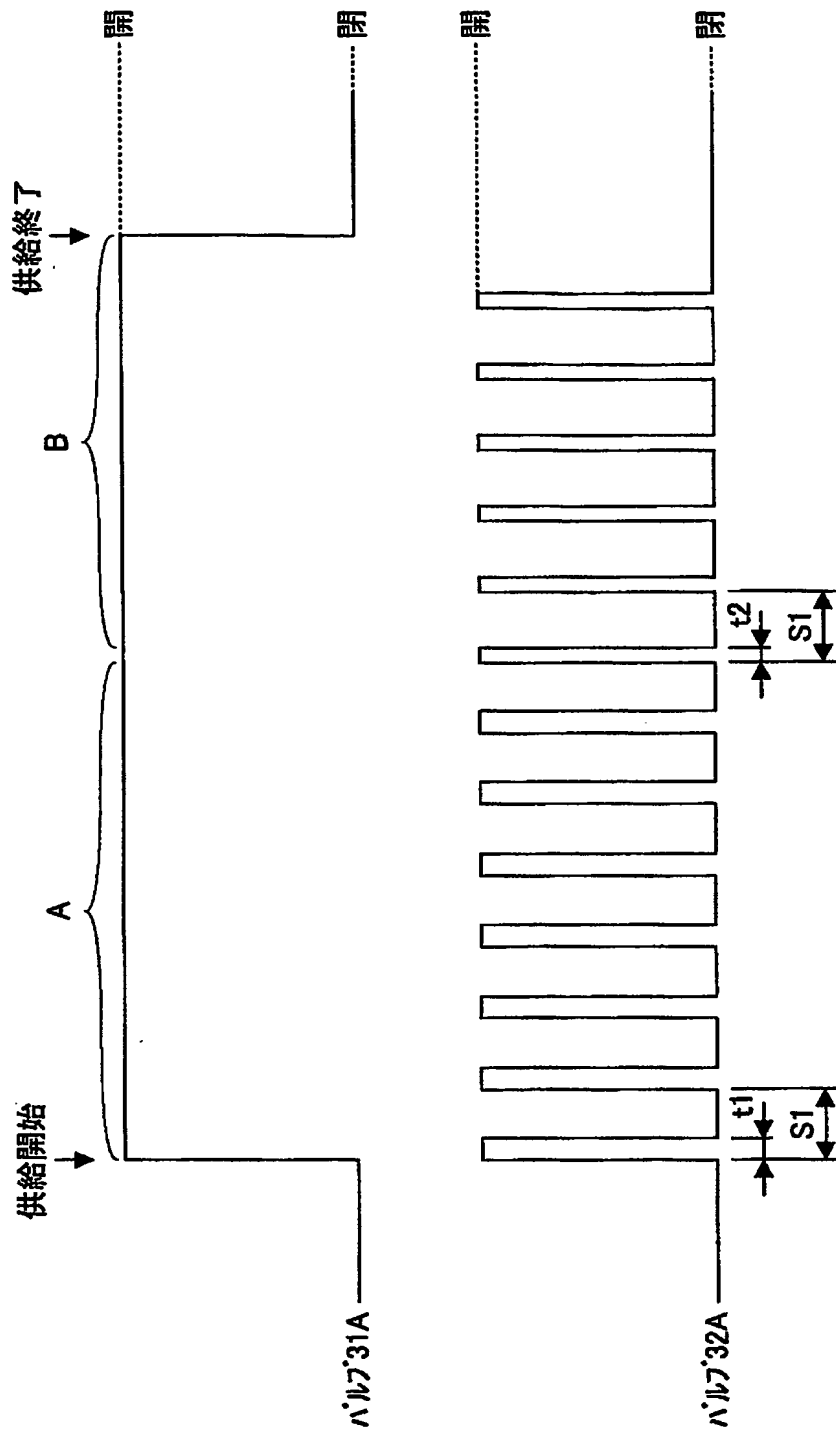
【図 12】



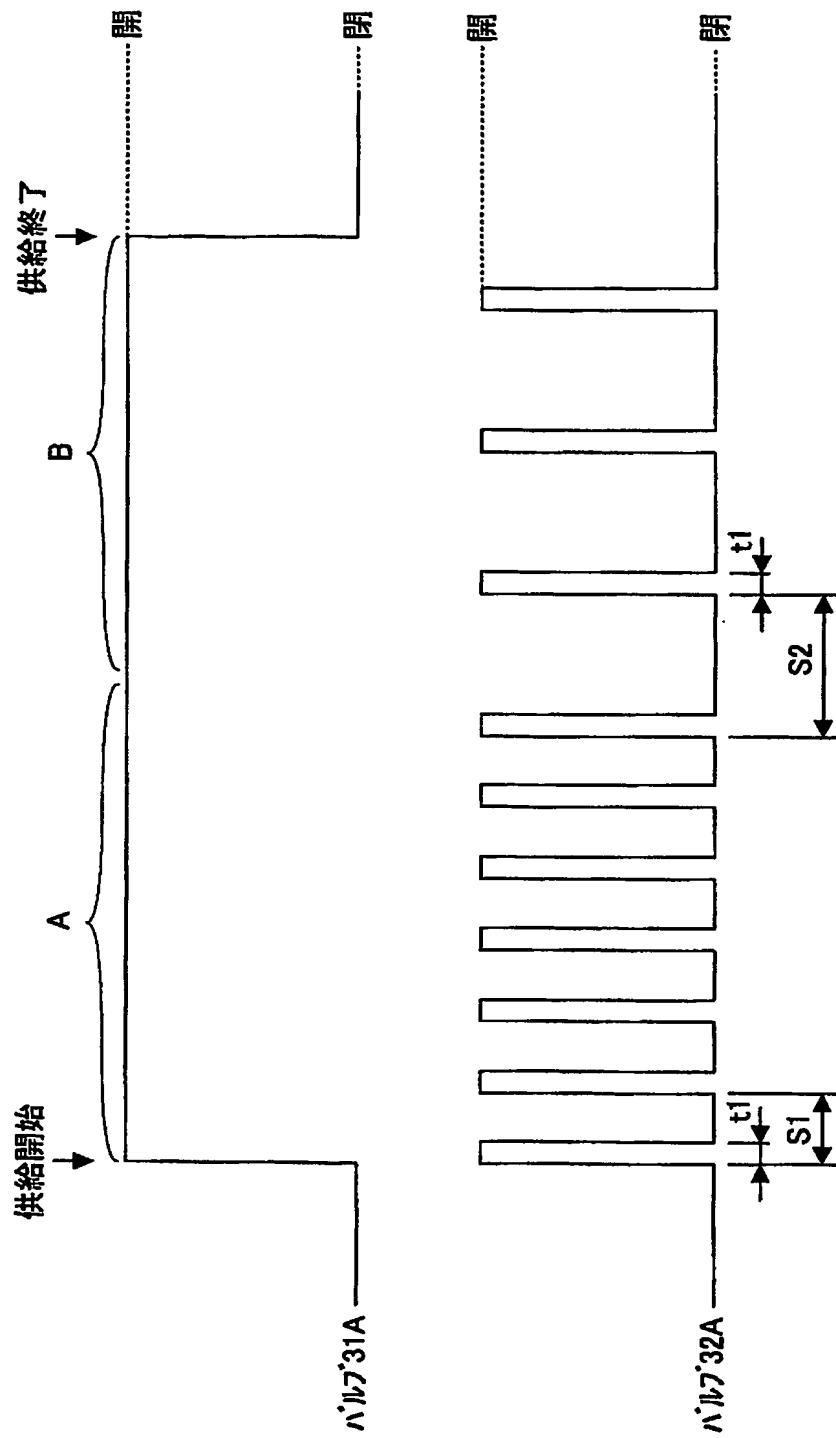
【図 13】



【図 14】



【図15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン基板表面に非常に薄い酸窒化膜を略 1 工程で形成し、形成される深さ方向において所望の窒素濃度に制御する。

【解決手段】 高周波プラズマにより窒素ラジカルと酸素ラジカルを形成するリモートプラズマ源 2 6 と、被処理基板を保持する処理容器 2 1 とよりなり、前記窒素ラジカルと前記酸素ラジカルの供給比を制御するガス供給設備 3 0 を設けた基板処理装置 1 0 0 により、被処理基板に絶縁膜を形成する。

【選択図】 図 3

特願 2002-273709

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日            1994年   9月   5日  
    [変更理由]          住所変更  
                        住 所      東京都港区赤坂5丁目3番6号  
                        氏 名      東京エレクトロン株式会社
  
2. 変更年月日            2003年   4月   2日  
    [変更理由]          住所変更  
                        住 所      東京都港区赤坂五丁目3番6号  
                        氏 名      東京エレクトロン株式会社

PCT

RECEIVED

26 AUG 2004

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第12条、法施行規則第56条）

〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 EL03019PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/11971	国際出願日 (日.月.年) 19.09.2003	優先日 (日.月.年) 19.09.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>1</sup> H01L 21/318, 21/31, 29/78		
出願人 (氏名又は名称) 東京エレクトロン株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。  
法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a ☐ 附属書類は全部で ページである。

☐ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）

☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b ☐ 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。  
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。（実施細則第802号参照）

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04.02.2004	国際予備審査報告を作成した日 04.08.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4R 2929
	和瀬田 芳正 電話番号 03-3581-1101 内線 3469	

## 第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、\_\_\_\_\_ 語による翻訳文を基礎とした。

それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査  
☐ PCT規則12.4にいう国際公開  
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書

第\_\_\_\_\_ ページ、出願時に提出されたもの

第\_\_\_\_\_ ページ\*、\_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第\_\_\_\_\_ ページ\*、\_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 請求の範囲

第\_\_\_\_\_ 項、出願時に提出されたもの

第\_\_\_\_\_ 項\*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの

第\_\_\_\_\_ 項\*、\_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第\_\_\_\_\_ 項\*、\_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第\_\_\_\_\_ ページ/図、出願時に提出されたもの

第\_\_\_\_\_ ページ/図\*、\_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第\_\_\_\_\_ ページ/図\*、\_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第\_\_\_\_\_ ページ

☐ 請求の範囲 第\_\_\_\_\_ 項

☐ 図面 第\_\_\_\_\_ ページ/図

☐ 配列表(具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第\_\_\_\_\_ ページ

☐ 請求の範囲 第\_\_\_\_\_ 項

☐ 図面 第\_\_\_\_\_ ページ/図

☐ 配列表(具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)

\* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。



## 補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

## 第 V.2 欄の続き

請求の範囲 4, 11

請求の範囲 4, 11 に係る発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。文献 1 には「前記混合ガス中に含まれる前記窒素ガスまたは窒素化合物ガスに対する、前記酸素ガスまたは酸素化合物ガスの割合を、時間とともに変化させる工程」が記載されていない。

請求の範囲 5-6, 12-13

請求の範囲 5-6, 12-13 に係る発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。文献 1 には「前記窒素ラジカルと酸素ラジカルを、被処理基板の表面に沿って流れるように形成されたガスの流れに乗せて前記被処理基板上に供給すること」が記載されていない。

請求の範囲 7, 14, 20

請求の範囲 7, 14, 20 に係る発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。文献 1-2 には「窒素ガスおよび酸素ガスを 400 kHz ~ 500 kHz の周波数で励起すること」が記載されていない。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	4-7, 11-15, 20	有 無
	請求の範囲	1-3, 8-10, 16-19	
進歩性 (IS)	請求の範囲	4-7, 11-14, 20	有 無
	請求の範囲	1-3, 8-10, 15-19	
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-20	有 無
	請求の範囲		

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 2001-85427 A (日本電気株式会社), 2001.03.30

文献2: JP 2002-134503 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド), 2002.05.10

文献3: JP 2001-44419 A (テキサス インストルメンツ インコーポレイテッド), 2001.02.16

請求の範囲 1-3, 8-10, 16-17

請求の範囲 1-3, 8-10, 16-17に係る発明は国際調査報告で引用された文献1から新規性を有さない。請求の範囲1に記載された「高周波プラズマにより窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成する」ことは文献1の【0058】に開示されている。

請求の範囲 1, 8, 16, 18-19

請求の範囲 1, 8, 16, 18-19に係る発明は国際調査報告で引用された文献2から新規性を有さない。請求の範囲2に記載された「高周波プラズマにより窒素ラジカルおよび酸素ラジカルを形成する」ことは文献2の【0064】に開示されている。

請求の範囲 15

請求の範囲 15に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1および文献3より進歩性を有しない。文献1および文献3に記載された技術はいずれもMOSトランジスタのゲート絶縁膜の形成方法に関するものである。したがって、文献3に記載の酸化窒素膜の形成方法を文献1に記載の酸化窒素膜の形成方法に変更することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。